(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-215811

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-13459 (71)出願人 000130606 株式会社サトーセン 大阪府大阪市西成区玉出西2丁目20番65号 (72)発明者 異 典之 大阪府豊中市新千里南町3丁目26番2号 (72)発明者 山吉 孝雄 大阪府豊中市西緑丘3丁目8番14号 (72)発明者 趙 志宏 大阪府泉佐野市泉ヶ丘1丁目9番13棟309号 (74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 繊維品またはポリウレタンフォームにメチシリン耐性黄色プドウ球菌に対する抗菌性を付与する 方法

(57)【要約】

【目的】繊維品およびポリウレタンフォームにMRSA 菌に対する優れた抗菌性乃至殺菌性を付与する技術を提供することを主な目的とする。

【構成】1. (1) 繊維品またはポリウレタンフォームからなる被処理品を塩化錫(II)、硫酸錫(II)、塩化錫(IV)および硫酸錫(IV)の少なくとも1種と塩酸および硫酸の少なくとも1種とを含む水溶液に浸漬し、次いで水洗する工程、および(2)被処理品を硝酸銀の水溶液に浸漬する工程を備えたことを特徴とする繊維品またはポリウレタンフォームにMRSA菌に対する抗菌性を付与する方法。

- 2. 上記項1の方法で得られた銀および/またはその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタンフォームからなることを特徴とするMRSA菌に対する抗菌性材料。
- 3. 上記項1の方法で得られた銀および/またはその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタンフォームからなることを特徴とする医療用抗菌性材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)繊維品またはボリウレタンフォームからなる被処理品を塩化錫(II)、硫酸錫(II)、 塩化錫(IV)および硫酸錫(IV)の少なくとも1種と塩酸および硫酸の少なくとも1種とを含む水溶液に浸漬し、次いで水洗する工程、および(2)被処理品を硝酸銀の水溶液に浸漬する工程を備えたことを特徴とする繊維品またはボリウレタンフォームにメチシリン耐性黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を付与する方法。

【請求項2】請求項1の方法で得られた銀および/また 10 はその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタンフォームからなることを特徴とするメチシリン耐性黄色ブドウ球菌に対する抗菌性材料。

【請求項3】請求項1の方法で得られた銀および/また はその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタンフォ ームからなることを特徴とする医療用抗菌性材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、繊維品またはポリウレタンフォームにメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(Methic 20 illin-Resistant Staphylococcus Aureus、以下MRS A菌という)に対する抗菌性を付与する方法、この方法で得られた抗菌性材料ならびに特に医療用抗菌性材料に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、MRSA菌による合併症の発生問題が契機となって、病院、老人養護施設、一般家庭、娯楽施設などにおける衣料、寝具衣料、カーテン、カーペット、絨毯などの繊維製品類、器具類、装置類、有機物加工製品などに細菌、かびなどの微生物に対する抗菌性 30 乃至殺菌性を付与する必要性が広く認識される様になってきた

【0003】ところで、従来、衣料、寝具衣料、カーテ ン、カーペット、絨毯などの繊維製品及び有機物加工品 の1種である紙、不総布、織物、ポリウレタンフォーム などにおける無機系の微生物発生及び成育防止剤として は、銀ゼオライト (銀ケイ酸アルミニウム塩) 粉末が知 られており、これは、メチシリン耐性のない黄色ブドウ 球菌を含む細菌類に対しては、比較的良好な抗菌性乃至 殺菌性を示す。しかしながら、この粉末は、上記の各製 40 品に対して付着性を殆ど有していないので、製品完成前 の段階で素材への混入などの前加工処理を行わなければ ならない。例えば、合成繊維製品の場合には、合成繊維 の原料である合成高分子材料に予め銀ゼオライト粉末を 練り込んでおき、これを紡糸し、紡織して、抗菌性乃至 殺菌性を付与した繊維を得る必要がある。また、天然繊 維の場合には、バインダーを使用して繊維への付着によ る抗菌性乃至殺菌性の付与をはかるか、或いは銀ゼオラ イト粉末を練り混んだ合成繊維糸との混紡により抗菌性 乃至殺菌性の付与をはかる必要がある。抗菌性乃至殺菌

性の付与加工前後の繊維品の化学的性質および物理的性質を考慮すると、素材および形態の点で、銀ゼオライトを使用して、繊維品に抗菌性乃至殺菌性を付与する技術には、大きな制約がある。

2

【0004】繊維品に抗菌性乃至殺菌性を付与しうる他の材料として、有機化合物がある。有機化合物は、加工性に優れているので、抗菌性乃至殺菌性を付与すべき対象としての繊維の素材および形態に対する制限は少ないものの、処理された繊維品の洗濯、大気中での長時間の放置などにより、抗菌性乃至殺菌性を急速に失うので、効果の持続性に劣るという欠点を有している。

【0005】特に、MRSA菌に関しては、MRSA感染症に対する有効な治療法が見出されていないために、特定の研究機関外への菌の持ち出しが禁じられており、その殺菌のための研究は、未だ広く行われるには至っていない。従って、MRSA菌に対してどの様な物質或いは材料などが抗菌性乃至殺菌性を有しているかは、殆ど解明されていないのが現状である。

[0006]

0 【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、繊維品およびポリウレタンフォームにMRSA菌に対する 優れた抗菌性乃至殺菌性を付与する技術を提供すること を主な目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物を順次使用する置換メッキの手法を繊維品およびポリウレタンフォームに適用して銀を付与する場合には、繊維品およびポリウレタンフォーム自体にMRSA 菌に対する優れた抗菌性乃至抗菌性を付与することできることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記に示す「繊維品またはポリウレタンフォームにMRSA菌に対する抗菌性を付与する方法、MRSA菌に対する抗菌性材料およびMRSA菌に対する医療用抗菌性材料」を提供するものである;

1. (1) 繊維品またはポリウレタンフォームからなる被処理品を塩化錫(II)、硫酸錫(II)、塩化錫(IV) および硫酸錫(IV)の少なくとも1種と塩酸および硫酸の少なくとも1種とを含む水溶液に浸漬し、次いで水洗する工程、および(2)被処理品を硝酸銀の水溶液に浸漬する工程を備えたことを特徴とする繊維品またはポリウレタンフォームにMRSA菌に対する抗菌性を付与する方法。

【0009】2. 上記項1の方法で得られた銀および/ またはその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタン フォームからなることを特徴とするMRSA菌に対する 抗菌性材料。

【0010】3.上記項1の方法で得られた銀および/ 50 またはその酸化物を担持する繊維品またはポリウレタン

フォームからなることを特徴とするMRSA菌に対する 医療用抗菌性材料。 本願発明が対象とする繊維品と は、素材としては、パルプ、棉、麻、人絹、羊毛、藁、 い草などの天然繊維材料および各種の高分子系合成繊維 材料を包含する。また、その形態としては、糸、シー ト、不織布、織布、編み物などのすべての繊維製品を包 含する。これらの繊維材料は、例えば糸の形態で本願発 明方法により処理した後、不織布、織布、編み物などに 加工してもよい。以下においては、特に必要でない限 り、これらを繊維品と総称し、必要な場合にのみ、個別 10 的に示す。

【0011】本願発明方法においては、繊維品またはポリウレタンフォーム(以下特に必要でない限り、繊維品を以て両者を代表させる)を以下の各工程に供する。

【0012】(1)前処理

まず、前処理として、繊維品が汚れている場合或いは引き続き行われる処理を阻害するバインダーなどを含んでいる場合には、これらを除去する。この様な前処理は、繊維品およびプラスチックスなどの非導電性材料へのメッキ形成に際して採用されている方法に準じて行えばよく、特に限定されるものではないが、例えば、材質、汚れなどに応じて、以下のような方法により行うことができる。

【0013】(イ)汚れが軽度である場合には、水洗のみを行うか、或いは市販の食器洗い用乃至洗濯用洗剤の水溶液に浸漬し、或いはそれらの水溶液中で撹拌した後、水洗する。

【0014】(ロ)炭酸ナトリウム2~30g/1+市販の食器洗い用洗剤2m1/1の水溶液、(ハ)水酸化ナトリウム約20g/1+燐酸ナトリウム約20g/1の水溶液、(ニ)水酸化ナトリウム80~250g/1の水溶液、(ホ)メタケイ酸ナトリウム約100g/1の水溶液などに温度約20~85℃で浸漬した後、水洗する。

【0015】(へ) 濃硫酸に温度約30~70℃で浸漬した後、水洗する。

【0016】(ト)無水クロム酸20~400g/1+ 硫酸120~850m1/1の水溶液に温度40~75 ℃で浸漬した後、水洗する。

【0017】(チ)無水クロム酸15~25g/1+硫酸800~910m1/1+燐酸250~330g/1の水溶液に温度60~75℃で浸漬した後、水洗する。【0018】浸漬時間は、被処理品の材質、汚れの程度などに応じて適宜選択されるが、通常2~20分間程度である。前処理は、必要ならば、同種の水溶液を使用して複数回行ってもよく、或いは異なる水溶液を使用して複数回行ってもよい。

【0019】上記の前処理において、アルカリ水溶液或いは酸水溶液を使用する場合には、被処理品の汚れ除去 乃至脱脂が行われるのみならず、被処理品がエッチング されるので、後の工程における銀の析出が良好に行われる

【0020】前処理方法は、被処理品に対する銀の密着性にも関連する。従って、材質と汚れの程度に応じて、前処理方法を適宜選択することが好ましい。例えば、上記(イ)の方法は、ポリアミド、ポリウレタンフォーム、天然繊維などの処理に適しており、上記(ロ)~(ホ)の方法は、綿、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリウレタンフォームなどの処理に適しており、上記(へ)の方法は、ポリスチレンの処理に適しており、上記(ト)~(チ)の方法は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの処理に適している。

【0021】なお、上記の前処理において、無水クロム酸含有処理液を使用する場合には、被処理品に吸着された6価のクロムイオンを3価のクロムイオンに還元するために、例えば、シュウ酸50~120g/1+硫酸80~120g/1の水溶液或いは酸性亜硫酸ナトリウム約20g/1の水溶液に温度30~60℃程度で1~5分間程度浸漬した後、水洗することが必要である。

【0022】被処理品が天然繊維である場合には、上記(ロ)~(ホ)のアルカリ水溶液により処理し、次いで塩酸或いは硫酸などの酸性水溶液に浸漬した後、次亜塩素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素などの酸化剤の水溶液に浸漬して、漂白することが好ましい。特に被処理品が藁およびい草或いはそれらを素材とする製品である場合には、アルカリ度が低い水溶液、例えば炭酸ナトリウム3~10g/1程度の水溶液により、前処理することが好ましい。

【0023】また、繊維品が紙からなる場合には、水に 浸漬すると、崩壊することがある。このため、置換メッキ工程における最初の処理液であるSnCl2などの水溶液の浸透を妨げるバインダーなどが、紙の内部に存在しない製品(例えば、炉紙)については、直接SnCl2などへの水溶液への浸漬を行ってもよい。但し、紙製品中にバインダーなどの阻害成分が存在する場合には、最終的には繊維品表面には銀が付与されるものの、内部にまでは銀は十分に析出しない。また、この様な阻害成分が、SnCl2などの水溶液中に溶出して、処理液を劣化させることもある。この様な場合には、紙製品が破 担しないように留意しつつ、予め水に0.5~3時間程度浸漬しておき、阻害成分を除去しておくことが好ましい。

【0024】(2) 錫塩の付与

次いで、上記の前処理を行った後(或いは必要がなければ行うことなく)、被処理品である繊維品を、塩化錫(II)および硫酸錫(II)の少なくとも1種と塩酸および硫酸の少なくとも1種とを含む水溶液或いは塩化錫(IV)および硫酸錫(IV)の少なくとも1種と塩酸および硫酸の少なくとも1種とを含む水溶液に浸漬50 し、次いで水洗する。前処理後に十分な水洗が行われて

いない場合には、錫塩水溶液中に前処理液に由来する成分(例えば、アルカリ成分)が混入して、錫塩水溶液を劣化させ、錫の水酸化物を析出させることがある。この様な場合には、被処理品を予め塩酸水溶液(0.1~5%程度)、硫酸水溶液(0.1~5%程度)などに浸漬し、水洗した後、所定の錫塩の水溶液に浸漬することが好ましい。浸漬に際しては、被処理物に空気に起因すると考えられる気泡が付着する場合があるので、その付着を防止し、均一な錫イオンの吸着を行うために、被処理物が損傷乃至崩壊しないように留意しつつ、水溶液中で10被処理物を緩やかに動かしたり、水溶液をゆっくり撹拌することなどが好ましい。錫塩の付与に使用する水溶液の組成および浸漬条件は、通常以下の通りである。

【0025】(a)塩化錫(II)を使用する場合; SnC12・2H2Oを5~40g/1程度(錫として 2.6~21g/1程度)と塩酸および/または硫酸を含む水溶液に被処理物を10~40℃程度で1~10分間程度浸漬する。この様な水溶液は、塩化錫(II)と所定濃度および所定量の塩酸水溶液、硫酸水溶液或いは塩酸-硫酸混合水溶液とを水に添加することにより、調製できる。

【0026】水溶液中の錫濃度が2.6g/1を下回る場合には、浸漬時間を長くする必要があり、実用的に不利となる。一方、被処理物が、ポリウレタンフォームなどである場合には、多量の水溶液を吸収して、次工程への水溶液の持ち出し量が多くなるため、液の濃度管理が困難となるので、上限量を21g/1程度とする。水溶液の温度が低すぎる場合には、浸漬時間が長くなり、不利となるのに対し、高すぎる場合には、短い浸漬時間で錫が均一に析出するが、液の耐久性が低下する。水溶液の劣化の原因は、十分には解明されていないが、おそらくSn²+イオンがSn⁴+イオンに酸化されやすくなり、被処理品に対する吸着性が低下するものと思われる。従って、これらの条件を総合的に判断して、浸漬時の水溶液の温度を10~40℃とした。下記(b)および(c)における水溶液の錫濃度および温度の規定値も、

【0027】塩酸水溶液、硫酸水溶液或いは塩酸-硫酸混合水溶液の配合量は、(イ)36%塩酸5~40m1/1程度、(ロ)98%硫酸1.5~18m1/1程度、(ハ)36%塩酸1~39m1/1+98%硫酸1~17m1/1程度である。

同様の理由により定めた。

【0028】但し、上記水溶液が塩素イオンを含まない(即ち、硫酸イオンのみを含む)場合には、天然繊維およびポリアミドについては、錫の析出が良好に行われるものの、その他の繊維品については、錫の析出が十分でない。その理由は明確ではないが、塩素イオンが存在しなくても、ポリアミドにおいては、錫がそのC-N結合のN原子に、また天然繊維においては、錫がセルロース分子のC原子に吸着されやすいためと考えられる。

【0029】(b)硫酸錫(II)を使用する場合; SnSO45~38g/1程度(錫として2.6~21 g/1程度)と塩酸および/または硫酸とを含む水溶液 に被処理物を10~40℃程度で1~10分間程度浸漬 する。この様な水溶液の調製に使用する塩酸および/ま たは硫酸の配合量は、上記(a)の塩化錫(II)を使 用する場合と同様である。また、水溶液が塩素イオンを 含まない場合には、ボリアミドおよび天然繊維の処理に 限られることは、やはり上記(a)の場合と同様であ

6

【0030】(c)塩化錫(II)と硫酸錫(II)と を使用する場合:

両者の合計量が2.6~21g/1程度(錫として)となるように調製した水溶液に被処理物を10~40℃程度で1~10分間程度浸漬する。この様な水溶液の調製に使用する塩酸および/または硫酸の配合量は、上記(a)の塩化錫(II)を使用する場合と同様である。また、水溶液が塩素イオンを含まない場合には、ポリアミドおよび天然繊維の処理に限られることは、やはり上記(a)の場合と同様である。

【0031】(d)塩化錫(IV)を使用する場合; SnCl4・nH2O2.6~90g/1程度(錫として)と塩酸および/または硫酸を含む水溶液に被処理物を10~60℃程度で5~20分間程度浸漬する。塩化錫(IV)は、水に溶解するが、温度が30℃以上になると、沈股生成物を生じやすいので、水溶液は、塩酸および/または硫酸を含有することが好ましい。この様な酸含有水溶液は、塩化錫(IV)と所定濃度および所定量の塩酸水溶液、硫酸水溶液或いは塩酸-硫酸混合水溶液とを水に添加することにより、調製できる。

【0032】水溶液中の錫の濃度が2.6g/1を下回る場合には、浸漬時間を20分間以上と長くする必要があり、実用的に不利となる。一方、被処理物が、毛布、厚みの大きい不織布、ポリウレタンフォームなどある場合には、多量の水溶液を吸収して、次工程への水溶液の持ち出し量が多くなるため、液の濃度管理が困難となるので、上限量を90g/1とする。水溶液の温度が低すぎる場合には、浸漬時間が長くなり、不利となるのに対し、高すぎる場合には、短い浸漬時間で錫が均一に析出するが、液の耐久性が低下する。従って、これらの条件を総合的に判断して、浸漬時の水溶液の温度を10~60℃とした。下記(e)および(d)における水溶液の錫濃度および温度の規定値も、同様の理由により定めた。

【0033】塩酸水溶液、硫酸水溶液或いは塩酸-硫酸混合水溶液の配合量は、(イ)36%塩酸1~40ml/1程度、(ロ)98%硫酸1.5~18ml/1程度度、(ハ)36塩酸1~39ml/1程度+98%硫酸1~17ml/1程度である。この様な塩化錫(IV)50 含有酸水溶液には、塩酸の塩(カリウム塩、ナトリウム

塩、アンモニウム塩など)を1~80g/1程度配合しておくことにより、最終的に得られる処理製品上に均一で薄い有色被膜が得られ、繊維品をカラー化し易いという利点がある。

【0034】なお、塩化錫(IV)を使用する場合には、水溶液中に塩素イオンが存在していても、天然繊維製品以外の製品には錫イオンが析出し難い。従って、天然繊維以外の製品を処理対象とする場合には、上記(a)ないし(c)の水溶液を使用することが好ましい。

【0035】(e)硫酸錫(IV)を使用する場合; Sn(SO)4・2H2O2.6~25g/1程度(錫として)と塩酸および/または硫酸を含む水溶液に被処理物を10~60℃程度で5~20分間程度浸漬する。この様な水溶液の調製に使用する塩酸および/または硫酸の配合量は、上記(d)の塩化錫(IV)を使用する場合と同様である。また、塩酸のカリウム塩などを配合する場合の効果についても、上記(d)の場合と同様である。

【0036】(f)塩化錫(IV)と硫酸錫(IV)と 20 を使用する場合

両者の合計量が2.6~25g/1程度(錫として)となる様に調製した水溶液に被処理物を10~60℃程度で5~20分間程度浸漬する。この様な水溶液の調製に使用する塩酸および/または硫酸の配合量は、上記

(d)の塩化錫(IV)を使用する場合と同様である。 また、塩酸のカリウム塩などを配合する場合の効果につ いても、上記(d)の場合と同様である。

【0037】(3)銀の付与

次いで、上記の錫塩処理を終えた被処理物を水洗した後、硝酸銀0.4~10g/1の水溶液に10~70℃で0.4~15分間程度浸漬する。この浸漬に際しても、被処理物に細かい気泡が付着することがあるので、その付着を防止し、銀イオンの均一な吸着を行うために、被処理物および/または水溶液を動かすことが好ましい。

【0038】硝酸銀の濃度は、通常1~2g/1を上回っても被処理物への銀の析出量は特に増大せず、被処理物を使用した場合のMRSA菌に対する抗菌性および殺菌性効果の改善は期待できない。しかしながら、上記の40各種の錫塩付与用処理液の場合と同様に、被処理物が厚さの大きい不織布、ポリウレタンフォームなどである場合には、多量の処理液を吸収して、液の持ち出し量が多くなるため、液の濃度管理が困難となるので、硝酸銀濃度が0.3g/1程度の液であっても、液の温度を高めるか或いは浸漬時間を長くする場合には、銀濃度0.4g/1以上の液を使用する場合と同様の優れた抗菌性を被処理物に付与することができる。しかしながら、建浴(初めに溶液をつくる)時からこの様な低濃度とする場合に50

は、やはり厚さのある総布、ボリウレタンフォームなどを処理する際に液の濃度管理が困難となるために、硝酸銀濃度の下限を0.4g/1とする。硝酸銀含有処理液の適切な温度は、吸着している錫イオンにより銀イオンが還元される速度、置換された銀が成長する速度などが大きく関係する。従って、硝酸銀濃度、温度および浸漬時間を考慮して、例えば、(イ)硝酸銀濃度0.4~1g/;温度10~30℃;浸漬時間5~15分間、

8

(ロ)硝酸銀濃度0.4~1g/;温度40~60℃;
 浸漬時間3~10分間、(ハ)硝酸銀濃度3~10g/;温度20~35℃;浸漬時間2~5分間、(ニ)硝酸銀濃度3~10g/;温度40~60℃;浸漬時間0.5~4分間などの組合せを採用することが好ましい。但し、本発明における銀メッキ条件は、これらの組合せに限定されるものではなく、他の濃度、温度および浸漬条件を採用することもできる。

【0039】硝酸銀水溶液による処理を終えた被処理物は、水洗され、必要ならば乾燥されて、所望のMRSA 菌に対する抗菌性乃至殺菌性を備えた材料が得られる。

【0040】銀の付着量を増大させる必要がある場合には、被処理物に対する錫塩の付与操作および銀の付与操作を必要な回数行えばよい。この際、銀の付与を終えた被処理物は、乾燥することなく、そのまま錫塩の付与に供することができる。

【0041】本発明による抗菌性材料は、銀の酸化物と考えられる化合物(但し、本明細書においては、単に銀と記載する場合がある)で被覆されている。

【0042】銀の酸化物は、繊維品に高度で且つ持続性に優れた抗菌性乃至殺菌性を付与する。上記で得られた 繊維品にどの程度の量の銀が付与されているかは、繊維品の構造および性質上、明確に算出することはできない。このため、ナイロン繊維布(250デニール×250デニール;インチ当たりの打ち込み数70×50)に対する銀付与量の目安と銀付与工程の繰り返しによる付与量の変化について検討した。即ち、一例として、上記の方法に基づいて、ボリアミド繊維に銀を付与した後、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬して、銀を溶解させ、原子吸光度分析法により定量分析したところ、前処理のアルカリ処理液濃度、各種の液に対する浸漬時間、 40 水洗時間などにより異なるが、0.7~2g/m²程度の窓間内になった。

水洗時間などにより異なるが、0.7~2g/m²程度の範囲内にあった。従って、この量以上の銀が被覆されていれば、長期にわたり持続的に効果を発揮しうる抗菌性材料として有用であると推測される。

【0043】なお、繊維品に付与された銀の化学状態およびその組成についての詳細は不明であるが、X線光電分光分析の結果からは、銀は金属の状態ではなく酸化している化学状態にあると考えられる。理論的には、吸着した錫イオンにより銀イオンが金属銀に還元されると考えられる。

 $[0044] Sn^{2} + 2Ag' \rightarrow Sn^{4} + 2Ag'$

しかしながら、付与される銀の成長速度が遅く、またその厚さが非常に薄いため、溶液中および測定までの大気中での放置により、一旦析出した金属銀がほぼ完全に酸化しているものと推定される。なお、繊維品を肉眼で観察した限りでは、銀は、灰黒色、茶褐色などの色を呈していた。また、銀付与工程を繰り返し行う毎にその色は黒くなっていった。

【0045】本発明により、MRSA菌に対する抗菌乃至殺菌において顕著な効果が達成されるのは、以下のような理由によるものと推測される。即ち、金属銀は、抗 10菌作用を殆ど有しないが、これを硫化水素により酸化したり、或いは硫酸ー塩酸ー硝酸(少量)の混合水溶液中でアノード酸化して銀の酸化物を生成させると、抗菌作用を発揮する。このことから、被覆物から銀イオンとして溶出するイオンのみによる抗菌効果だけではなく、次式に示す様に、菌或いはその他の物質との接触により、被覆物中の銀の高級酸化物が、それよりも低級の酸化物に還元される際に、酸素(安定な酸素分子になる前段階として〇ーad‐atom;酸化銀表面に吸着した酸素状態で、非常に活性である)を放出するものと考えられ 20 る。

【0046】2AgO→ Ag2O+1/2O2 一方、上記式におけるAg2Oは、大気中のO2、水分中のO-2イオン、水などにより酸化され、再びAgOになることが考えられ、この銀酸化物の自己酸化-還元も、低濃度の銀イオンによる抗菌乃至殺菌効果に寄与しているものと考えられる。

【0047】なお、必要に応じて、本発明で得られた抗 菌性材料を染色することにより、その商品価値を高める こともできる。染色方法は、材料の抗菌性を低下させた 30 り、阻害したりしない限り、特に限定されない。

[0048]

【発明の効果】本発明による抗菌性材料は、MRSA菌に対し長期にわたり優れた抗菌性乃至殺菌性を発揮する。

【0049】また、抗菌性材料用素材の種類、形態など に対する制限もほとんどない。

【0050】従って、本発明による抗菌性材料は、現在 緊急の課題とされているMRSA菌に対する対策の一つ として、極めて有用である。

[0051]

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の 特徴とするところをより一層明らかにする。

【0052】なお、実施例および比較例における抗菌性試験は、以下の様にして行った。

【0053】 I 抗菌性試験

I-1. 供試菌

MRSA菌としては、臨床分離した高度耐性株 (MIC 1600μ g/ml;以下MRSA-1という)、中度耐性株 (MIC 100μ g/ml;以下MRSA-2と

10

いう) および低度耐性株 (MIC 25μ g/ml;以下 MRSA-3という) を使用した。

【0054】[[試験法

Ⅰ I - 1. ハロー法

MRSA菌を37℃で21時間振盪培養した後、菌濃度 10⁶cfu/mlのミュラ- ヒントン寒天培地を作成し、この1 5mlを内径90mmのシャーレに入れ、固化させて、 厚さ4mmの寒天平板を形成させた。

【0055】得られた培地の中央部に滅菌済試料を軽く 密着させた状態で設置した後、37℃で24時間培養した。

【0056】抗菌効果の判定は、図1に示す様に、寒天 培地3上の試料1の周囲にオリゴジナミー2(菌が全く 増殖していない領域で、透明となる;これに対し、菌が 増殖している領域は、不透明となる)が形成されたか否 かにより行ない、オリゴジナミーの幅が2mm以上の場合を陽性(抗菌効果あり)とした。

【0057】II-2. 細菌増殖抑制試験法

抗菌加工を施した繊維製品(供試体)の細菌増殖抑制試験法(日本防菌防衡学会繊維抗菌加工検討委員会)を準用した。また、ポリウレタンフォームについても、同様にして検討した。なお、培養条件は、35℃、18時間である。

【0058】試験結果は、繊維品およびポリウレタンフォーム片の0.2g当たりの生菌数で表した。

【0059】実施例1

綿繊維100%からなる厚さ約0.35mmの織物を水酸化ナトリウム120g/1の水溶液(温度60~72℃)に40分間浸漬し、時々ゆっくりかき混ぜて汚れを除去した後、よく水洗して6規定塩酸水溶液に20分間浸漬し、さらによく水洗した。

【0060】次いで、上記の織物をSnCl2・2H2O20g/1と濃塩酸15ml/1との混合水溶液(温度17℃)に4分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、よく水洗し、次にAgNOs1g/1の水溶液(温度52℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜ、よく水洗した

【0061】次いで、上記の織物を再びSnC 12・2 H2 0 2 0 g / 1 と濃塩酸1 5 m 1 / 1 との混合水溶液 (温度17℃)に3分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた 後、よく水洗し、次にAgNO3 1 g / 1 の水溶液(温 度40℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜ、よく水 洗し、乾燥して、本発明による抗菌材料を得た。

【0062】得られた銀付与織物の一部を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬して、銀およびその酸化物を溶解し、銀としての付着量を算出すると、1 m²当たり約2.9gであった。

【0063】ハロー法による抗菌性試験の結果は、図1 に示す通りであり、供試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3のいずれである場合にも、オリゴ

ジナミー2の発現が認められ、銀付与織物の優れた抗菌 効果が確認された。

【0064】また、増殖抑制試験法による結果は、下記*

供試菌

接種直後の菌数

MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m 1

MRSA-2 8. 0×10^6 cfu/m l

MRSA-3 8. 3×10^6 cfu/m l

実施例2

綿繊維100%からなる厚さ約0.35mmの織物を水酸化ナトリウム100g/1の水溶液(温度60~68 10 ℃)に45分間浸漬し、時々ゆっくりかき混ぜて汚れを除去した後、よく水洗し、6%塩酸水溶液に浸浸し、よく水洗し、次亜塩素酸ナトリウムの5%水溶液に60分浸漬し、よく水洗した。次いで、織物を3%硫酸水溶液に30分間浸漬し、よく水洗し、酸性亜硫酸ナトリウム5%水溶液に20分間浸漬した後、よく水洗した。

【0066】次いで、SnC12・2H2020g/1と 濃塩酸15m1/1の混合水溶液(温度22℃)に5分 間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、よく水洗し、AgN O32g/1の水溶液(温度約51℃)に5分間浸漬 し、ゆっくりかき混ぜた後、水洗した。

【0067】上記の様にして銀を付与した織物の一部を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、銀およびその酸※

供試菌

接触直後の菌数

MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m 1

MRSA-2 8. 0×10^6 cfu/m 1

MRSA-3 8. 3×10^6 cfu/ml

実施例3

ボリアミド繊維100%からなる厚さ約0.25mmの織物を水酸化ナトリウム170g/1の水溶液(温度60~72℃)に40分間浸漬し、時々ゆっくりかき混ぜて汚れを除去した後、よく水洗し、3規定塩酸水溶液に20分間浸漬し、再度よく水洗した。次いで、この織物をSnС12・2H2020g/1と濃塩酸15m1/1の混合水溶液(温度17℃)に5分間浸漬してゆっくりかき混ぜた後、よく水洗し、次いでAgNO31g/1の水溶液(温度52℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、水洗し、乾燥した。

【0072】この様にして銀を付与した織物の一部を次★

供試菌

接種直後の菌数

MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m 1

MRSA-2 8. 0×10^6 cfu/m 1

MRSA-3 8. 3×106cfu/m1

実施例4

実施例3で得られた銀付与ポリアミド織物を染色した。 染色は、背色染料(商標 "Kayanol Blue NR"、日本化薬株式会社製)の0.5%溶液を使用して、酢酸アンモニウムを酢酸とを助剤として行った。

【0076】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やは☆

供試菌

接種直後の菌数

12

*の通りであり、培養により菌数が減少していることから、抗菌効果があることが確認された。

[0065]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×102cfu/m l以下
- 3. 0×102cfu/m 1以下
- 3. 0×102cfu/ml以下
- %化物を溶解させて、銀としての付着量を算出すると、1 m^2 当たり約1.7gであった。

【0068】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やはり図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3のいずれである場合にも、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による銀付与総物の優れた抗菌効果が確認された。

【0069】なお、本発明による銀付与織物に代えて同一寸法の銀板を設置した場合には、オリゴジナミーが全く形成されなかったことから、本発明による銀付与織物の優れた抗菌性が明らかである。

【0070】また、増殖抑制試験法による結果は、下記 20 の通りであり、培養により菌数が減少していることか ら、抗菌効果があることが確認された。

[0071]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m l以下
- 3. 0×10²cfu/m1以下
- ★亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、銀およびその酸化物を溶解させて銀としての付着量を算出すると、1 m² 30 当たり約2gであった。

【0073】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やはり図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3のいずれである場合にも、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による銀付与織物の優れた抗菌効果が確認された。

【0074】また、増殖抑制試験法による結果は、下記の通りであり、培養により菌数が減少していることから、抗菌効果があることが確認された。

[0075]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×10²cfu/m l以下
- 3. 0×102cfu/m1以下
- ☆り図1に示すと同様であり、染色によっても、抗菌効果に変化がないことが確認された。

【0077】また、増殖抑制試験法による結果は、下記の通りであり、やはり、染色による抗菌効果の低下は実質的に認められなかった。

[0078]

培養18時間後の菌数

MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m l MRSA-2 8. 0×10^6 cfu/m l

MRSA-3 8. 3×106cfu/m1 3. 0×102cfu/m l以下

実施例5

起毛部分が100%アクリル繊維からなる毛布を水酸化 ナトリウム200g/1の水溶液 (温度65~78℃) に60分間浸漬しつつ時々ゆっくりかき混ぜて、汚れを 除去した後、よく水洗し、3規定塩酸水溶液に30分間 浸浸し、よく水洗した。

20g/1と濃塩酸15m1/1の混合水溶液(温度1 7℃)に4分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、よく水 洗した。

【0080】次いで、上記の処理を行った毛布をAgN O3 3 g/1 の水溶液(温度52℃)に5分間浸漬しつ つゆっくりかき混ぜた後、水洗し、乾燥した。

> 供試菌 接種直後の菌数 MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m 1 MRSA-2 8. 0×10^6 cfu/ml MRSA-3 8. 3×10^6 cfu/m 1

実施例6

厚さ約4mmのポリウレタンフォームを水酸化ナトリウ ム120g/1の水溶液(温度60~72℃)に40分 間浸漬しつつ、時々ゆっくりかき混ぜて汚れを除去した 後、よく水洗し、3規定塩酸水溶液に20分間浸漬し、 再度よく水洗した。

【0085】次いで、上記の処理を終えたポリウレタン フォームをSnCl2・2H2O2Og/1と濃塩酸15 m1/1の混合水溶液(温度約17℃)に5分間浸漬 し、ゆっくりかき混ぜた後、よく水洗した。

【0086】次いで、上記のポリウレタンフォームをA gNО₃ 1. 5g/1の水溶液 (温度52℃) に5分間 浸漬してゆっくりかき混ぜた後、水洗した。

【0087】得られた銀付与ポリウレタンフォームの一※

供試菌 接種直後の菌数 MRSA-1 8. 5×10^6 cfu/m1 MRSA-2 8. $0 \times 10^6 \text{cfu/m} \text{ l}$ MRSA-3 8. 3×106cfu/m1

実施例7

ポリプロピレン製の不織布(厚さ約2mm)を水酸化ナ 40 トリウム150g/1と界面活性剤(商標"ママローヤ ル"、ライオン(株)製)3ml/1の混合水溶液(温 度50℃)に10分間浸漬し、時々ゆっくりかき混ぜ て、汚れを除去し、よく水洗した。

【0091】次いで、上記の不織布をクロム酸-硫酸水 溶液 (無水クロム酸75g/1+硫酸800m1/1+ 水200m1/1、温度55~80℃)に20分間浸漬 した後、よく水洗し、さらにシュウ酸100g/1と硫 酸? g/1との混合水溶液に60℃で2分間浸漬し

14

- 3. 0×10²cfu/m 1以下
- 3. 0×10²cfu/m l 以下
- *【0081】この様にして得られた銀付与毛布の一部を 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、銀およびその酸 化物を溶解して、銀としての付着量を算出すると、1 m ²当たり約2.3gであった。

【0082】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やは り図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、M 【0079】次いで、上記の毛布を $SnC12 \cdot 2H20$ 10 RSA-2およびMRSA-3のいずれである場合に も、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による 銀付与織物の優れた抗菌効果が確認された。

> 【0083】また、増殖抑制試験法による結果は、下記 の通りであり、培養により菌数が減少していることか ら、抗菌効果があることが確認された。

[0084]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×10²cfu/m 1以下
- 3. 0×10²cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m1以下
- ※部を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、銀およびそ の酸化物を溶解させて、銀としての付着量を算出する と、1 m² 当たり約1.9 g であった。

【0088】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やは り図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、M RSA-2およびMRSA-3のいずれである場合に も、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による 銀付与ポリウレタンフォームの優れた抗菌効果が確認さ nt.

30 【0089】また、増殖抑制試験法による結果は、下記 の通りであり、培養により菌数が減少していることか ら、抗菌効果があることが確認された。

[0090]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×10²cfu/m1以下
- 3. 0×10²cfu/m 1以下
- 3. 0×10²cfu/m 1以下

★洗した。

【0092】次いで、上記の不総布をSnC12・2H2 020g/1と濃塩酸20m1/1の混合水溶液 (温度 約21℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、よ く水洗し、次にAgNO32g/1の水溶液(温度約5 1℃) に5分間浸漬しつつゆっくりかき混ぜ、水洗し、 乾燥した。

【0093】次いで、上記の不織布を再度SnC 12・ 2H2O2Og/1と濃塩酸15m1/1の混合水溶液 (温度約20℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた 後、よく水洗し、次にAgNO32g/1の水溶液 (温 て、付着している6価クロムを3価クロムに還元し、水★50 度約51℃)に5分間浸漬しつつゆっくりかき混ぜ、水 洗し、乾燥した。

【0094】得られた銀付与不織布の一部を次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、銀およびその酸化物を溶解して、銀としての付着量を算出すると、1 m² 当たり約1.1 gであった。

【0095】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やは り図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、M RSA-2およびMRSA-3のいずれである場合に *

供 試 菌 接種直後の菌数
MRSA-1 8.5×10⁶cfu/ml
MRSA-2 8.0×10⁶cfu/ml
MRSA-3 8.3×10⁶cfu/ml

実施例8

画用紙を水に3時間浸漬した後、SnC12・2H2020g/1と濃塩酸15m1/1の混合水溶液(温度23℃)に6分間浸漬し、水洗し、次にAgNO31.5g/1の水溶液(温度約30℃)に7分間浸漬し、水洗し、乾燥した。

【0098】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やは り図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、M※20

供 試 菌 接種直後の菌数
MRSA-1 8. 3×10⁶cfu/ml
MRSA-2 8. 0×10⁶cfu/ml
MRSA-3 8. 5×10⁶cfu/ml

実施例9

100%綿糸を水酸化ナトリウム120g/1の水溶液 (温度50~75℃)に30分間浸漬しつつ時々ゆっく りかき混ぜて、汚れを除去した後、よく水洗し、3%塩 酸水溶液に20分間浸浸し、よく水洗した。

【0101】次いで、上記の綿糸をSnCl2・2H2O 30 2×97)を得た。 20g/lと濃塩酸15ml/lの混合水溶液(温度2 【0106】ハロー 0℃)に3.5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた後、よ り図1に示すと同様 く水洗した。 RSA-2およびM

【0102】次いで、上記の処理を行った綿糸をAgN O31g/1の水溶液(温度50℃)に5分間浸漬しつつゆっくりかき混ぜた後、水洗した。

【0103】次いで、上記の綿糸を再度SnC12・2 H2020g/1と濃塩酸15m1/1の混合水溶液 (温度20℃)に5分間浸漬し、ゆっくりかき混ぜた 後、よく水洗した。

供 試 菌 接種直後の菌数
MRSA-1 8.3×10⁶cfu/m¹
MRSA-2 8.0×10⁶cfu/m¹
MRSA-3 8.5×10⁶cfu/m¹

比較例1

線繊維100%からなる厚さ約0.35mmの織物を水酸化ナトリウム120/1の水溶液(温度60~72℃)に40分間浸漬しつつ撹拌して汚れを除去した後、水洗し、6規定塩酸水溶液に20分間浸漬し、水洗し、乾燥した。

16

*も、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による 銀付与ポリウレタンフォームの優れた抗菌効果が確認さ れた。

【0096】また、増殖抑制試験法による結果は、下記の通りであり、培養により菌数が減少していることから、抗菌効果があることが確認された。 【0097】

培養18時間後の菌数

- 3. 0×10²cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m 1以下
- ※RSA-2およびMRSA-3のいずれである場合に も、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明による 銀付与画用紙の優れた抗菌効果が確認された。

【0099】また、増殖抑制試験法による結果は、下記の通りであり、培養により菌数が減少していることから、抗菌効果があることが確認された。

[0100]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m1以下
- ★【0104】さらに、上記の処理を行った綿糸を再度AgNO31g/1の水溶液(温度50℃)に5分間浸漬しつつゆっくりかき混ぜた後、水洗し、乾燥した。 【0105】次いで、上記の処理を終えた綿糸を用いて、紡織し、綿布(繊度:50d×75d、密度:15

【0106】ハロー法による抗菌性試験の結果は、やはり図1に示すと同様であり、供試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3のいずれである場合にも、オリゴジナミー2の発現が認められ、本発明により銀を付与した綿糸を紡織して得た綿布の優れた抗菌効果が確認された。

【0107】また、増殖抑制試験法による結果は、下記の通りであり、培養により菌数が減少していることから、抗菌効果があることが確認された。

★40 [0108]

培養18時間後の菌数

- 3. 0×102cfu/m1以下
- 3. 0×102cfu/m l 以下
- 3. 0×102cfu/m l以下
- ☆【0109】この汚れ除去を行ったのみの織物を使用して、実施例と同様の抗菌性試験を行った。

【0110】ハロー法による抗菌性試験においては、供 試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3 のいずれである場合にも、オリゴジナミーの発現が認め ☆50 られなかった。 【0111】また、増殖抑制試験法による抗菌性試験においては、供試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3のいずれである場合にも、接種直後の菌数に比して、18時間培養後の菌数が1~3%程度減少しただけで、抗菌効果があるとは認められなかった。

【0112】比較例2

ナイロン繊維100%からなる厚さ約0.25mmの織物を市販の粉末洗濯石鹸を用いて洗濯し、乾燥した。

【0113】ハロー法による抗菌性試験においては、供 2…才 試菌がMRSA-1、MRSA-2およびMRSA-3 10 部分) のいずれである場合にも、オリゴジナミーの発現が認め 3…不 られなかった。 なった

【0114】また、増殖抑制試験法による抗菌性試験に

おいては、供試菌がMRSA-1、MRSA-2および MRSA-3のいずれである場合にも、接種直後の菌数 に比して、18時間培養後の菌数が1~3%程度減少し

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により処理された材料の抗菌性を示す模式図である。

ただけで、抗菌効果があるとは認められなかった。

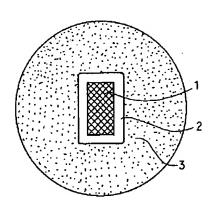
18

1…抗菌処理した試料

2…オリゴジナミー (MRSA菌が発育していない透明部分)

3…不透明部分 (MRSA菌が発育した結果、不透明となった部分)

[図1]



フロントページの続き

(51) Int. Cl . ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技	術表示箇所
A 6 1 G 12/00	Z	7344-4C			
C08J 7/00	CFF A	7310-4F		,	
DO6M 11/46					
11/65					
// DO6M 101:00					

DO6M 11/04

Z

PAT-NO:

JP407215811A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07215811 A

TITLE:

APPLICATION OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY AGAINST

METHICILIN-RESISTANT STAPHYLOCOCCUS AUREUS TO

TEXTILE

GOOD OR POLYURETHANE FOAM

PUBN-DATE:

August 15, 1995

INVENTOR - INFORMATION:

NAME

TATSUMI, NORIYUKI YAMAYOSHI, TAKAO CHIYOU, SHIKOU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SATOSEN CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP06013459

APPL-DATE:

February 7, 1994

INT-CL (IPC):

A01N059/16, A01N025/00 , A61G007/00 , A61G012/00 ,

C08J007/00

, D06M011/46 , D06M011/65

ABSTRACT:

PURPOSE: To impart a textile good or a polyurethane foam with an excellent antibacterial or germicidal activity MRSA bacterium.

CONSTITUTION: 1. This characteristic of this method for imparting a textile

good or a polyurethane foam with an antibacterial activity against

bacterium comprises (1) a process for immersing a material composed

textile good or the polyurethane foam to be treated in an aqueous solution

containing one or more kinds of tin (II) chloride, tin (II) sulfate,

tin (IV)

chloride and tin (IV) sulfate and at least one kind of hydrochloric acid and

sulfuric acid and subsequently washing it with water and (2) another process

for immersing the treated material in an aqueous \underline{silver} nitrate solution. 2.

An anti-MRSA material made of the textile good or the **polyurethane** foam

produced by the above-mentioned method 1 and supporting <u>silver</u> and/or its

oxide. 3. An antibacterial medical material made of the textile or polyurethane foam produced by the above-mentioned method 1 and supporting

silver and/or its oxide.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO